

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 02-164872
 (43) Date of publication of application : 25.06.1990

(51) Int.CI. C07D251/18
 // C08F 8/30
 C08F 14/18
 C08G 73/10

(21) Application number : 63-319384 (71) Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC
 (22) Date of filing : 20.12.1988 (72) Inventor : OISHI TETSUYA

(54) FLUORINE-CONTAINING GUANAMINE COMPOUND AND PRODUCTION THEREOF

(57) Abstract:

NEW MATERIAL: A fluorine-containing guanamine compound shown by formula I [R1 is CF₃, C₂F₅, C₃F₇, (CF₃)₂CF, C₄F₉ or (CF₃)₂CFO; R₂ is methylene, ethylene, trimethylene or propylene; n is 1-7].

EXAMPLE: 2,4-Diamino-6-(2,2,2-trifluoroethyl)-s-triazine.

USE: A polymerizable monomer, a raw material for various fluorine-containing compound derivative, etc.

PREPARATION: A fluorine-containing nitrile shown by formula II is reacted with dicyandiamide to give a fluorine-containing guanamine compound shown by formula I.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

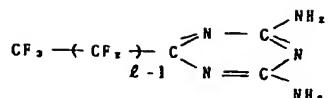
[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

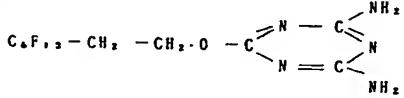
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

物としては、



(式中、 ℓ は1~15の中から選ばれる整数を示す)。



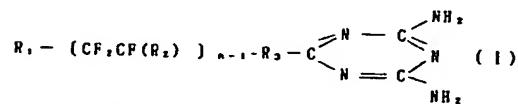
等が知られている。

しかしながら、前者公知の化合物は、合フッ素脂肪酸エステルとビグアニドを原料としてのみ製造されるが、該原料の製造に際し複雑な工程を要すること、該原料の安定性が良くないため取扱いが難しいこと、前者公知化合物の製造における収率が好ましくなく、精製分離等の工程が煩雑であること、更には該化合物におけるアミノ基の反応性が著しく乏しく、アミノ基を反応させることによって提供される有用な各種合フッ素化合物誘導体、合フッ素樹脂の製造が著しく制限されること等の欠陥を有し、また後者公知の化合物は、製造

グアニン化合物を見出し、更に副生物が著しく少なく高純度で所期目的化合物が得られ精製分離工程等製造が簡便であり、且つ所期目的化合物が高収率で得られる優れた製造法を見出して本発明に到達した。

すなわち、本発明は、

一般式



(式中、 R_1 は CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $(CF_3)_2CF$ 、 C_4F_9 、 $(CF_3)_2CF-O$ 基の中から選ばれる1種、 R_3 はF原子および/又は CF_3 基、 R_2 はメチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン基の中から選ばれる1種、 n は1~7の中から選ばれる整数を示す)で表わされる合フッ素グアニン化合物、及び

一般式



(式中、 R_1 は CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $(CF_3)_2CF$ 、 C_4F_9 、 $(CF_3)_2CF-O$ 基の中から選ばれる1種、 R_3 はF原子

に際し副生物の生成が多く、更にその精製分離が難しいこと、該公知化合物中の合フッ素置換基が加水分解、熱、光等により容易に離脱し、所期の機能を長期にわたり維持することが困難であること等の欠陥を有し、これらの公知化合物は、製造及び使用にあたり技術的、経済的に著しく制限を受けていた。

(問題点を解決する為の手段)

本発明者は、合フッ素置換基を有するグアニン化合物における上記欠陥を克服するため鋭意検討した結果、製造が簡便であり、各種の官能基を有する化合物と著しく優れた反応性を示す活性アミノ基を有し、且つ加水分解、熱、光等による合フッ素置換基の離脱が殆んどなく、機能を長期にわたり維持することができ、ゴム材料、離型剤、撥水撥油剤、光学材料、ガス分離膜材料、レジスト材料、防汚塗料、耐候性塗料、紙加工剤、繊維処理剤、耐熱性樹脂、界面活性剤、除虫剤、防黴剤、医薬等として有用な合フッ素重合体、合フッ素化合物を提供することができる新規な合フッ素

および/又は CF_3 基、 R_2 はメチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン基の中から選ばれる1種、 n は1~7の中から選ばれる整数を示す)で表わされる合フッ素ニトリルとジシアソジアミドとを反応させることを特徴とする合フッ素グアニン化合物の製造法である。

本発明に係わる合フッ素グアニン化合物(I)において、 R_1 は CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $(CF_3)_2CF$ 、 C_4F_9 、 $(CF_3)_2CF-O$ 基の中から選ばれる1種であり、 R_3 はF原子および/又は CF_3 基であるが、原料製造時の反応性等から R_3 はF原子が特に好ましく、更に、 R_2 はメチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン基の中から選ばれる1種であるが、原料である合フッ素ニトリルの製造の簡便さ等からメチレン、エチレン基が特に好ましい。

かかる合フッ素グアニン化合物(I)の具体例としては、2,4-ジアミノ-6-(2,2,2-トリフルオルエチル)-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2,2,3,3,3-ペンタフルオルプロピル)-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-

(1H,1H - ヘプタフルオルブチル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H,1H - ノナフルオルベンチル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H,1H - ウンデカフルオルヘキシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H,1H - トリデカフルオルヘプチル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H,1H - ベンタデカフルオルオクチル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H,1H - ヘプタデカフルオルノニル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H,1H - ノナデカフルオルデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H,1H - ヘンエイコサフルオルウンデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H,1H - ベンタコサフルオルトリデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H,1H - トリトリアコンタフルオルヘプタデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (3,3 - トリフルオルプロビル) - s - トリアジン、

7

リアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H,1H,2H,2H - ヘプタコサフルオルベンタデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H,1H,2H,2H - ノナコサフルオルヘキサデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H,1H,2H,2H - ヘントリアコンタフルオルヘプタデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H,1H,2H,2H - トリトリアコンタフルオルオクタデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (4,4,5,5,5 - ベンタフルオルベンチル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (4,4,5,5,6,6,7,7,7 - ノナフルオルヘプチル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H,1H,2H,2H,3H,3H - トリデカフルオルノニル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H,1H,2H,2H,3H,3H - ベンタデカフルオルデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H,1H,2H,2H,3H,3H - ヘプタデカフルオルウンデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H,1H,2H,2H,3H,3H - ノナデカフルオルドデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ -

2,4 - ジアミノ - 6 - (3,3,4,4,4,4 - ベンタフルオルブチル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (3,3,4,4,5,5,5 - ヘプタフルオルベンチル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (3,3,4,4,5,5,6,6,6 - ノナフルオルヘキシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H,1H,2H,2H - ウンデカフルオルヘプチル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H,1H,2H,2H - トリデカフルオルオクチル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H,1H,2H,2H - ベンタデカフルオルノニル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H,1H,2H,2H - ヘプタデカフルオルデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H,1H,2H,2H - ノナデカフルオルウンデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H,1H,2H,2H - ヘンエイコサフルオルドデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H,1H,2H,2H - トリコサフルオルトリデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H,1H,2H,2H - ベンタコサフルオルテトラデシル) - s - ト

8

ノ - 6 - (1H,1H,2H,2H,3H,3H - ノナコサフルオルヘプタデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1 - メチル - 1H,2H,2H - ヘプタデカフルオルデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (3 - (トリフルオルメチル) - 3,4,4 - テトラフルオルブチル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (5 - (トリフルオルメチル) - 1H,1H,2H,2H - オクタフルオルヘキシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (7 - (トリフルオルメチル) - 1H,1H,2H,2H - ドデカフルオルオクチル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (9 - (トリフルオルメチル) - 1H,1H,2H,2H - ヘキサデカフルオルデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (11 - (トリフルオルメチル) - 1H,1H,2H,2H - エイコサフルオルドデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (15 - (トリフルオルメチル) - 1H,1H,2H,2H - オクタコサフルオルヘキサデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (4 - (トリフルオルメチル) - 1H,1H - オクタフルオルベ

ンチル) - s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-
- (6-(トリフルオルメチル)-1H,1H-ドデ
カフルオルヘプチル) - s-トリアジン、2,4-
ジアミノ-6- (8-(トリフルオルメチル)-
1H,1H-ヘキサデカフルオルノニル) - s-ト
リ亞ジン、2,4-ジアミノ-6- (12-(トリフル
オルメチル)-1H,1H-テトラコサフルオルトリ
デシル) - s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-
- (4-(トリフルオルメチル)-4,5,5,5-テ
トラフルオルベンチル) - s-トリアジン、2,4-
ジアミノ-6- (8-(トリフルオルメチル)
-1H,1H,2H,2H,3H,3H-ドデカフルオルノニル)
- s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6- (2-
(ペルフルオルイソプロポキシ)-エチル) - s-
トリアジン、2,4-ジアミノ-6- (3,3,4,4-
-テトラフルオル-4-(ペルフルオルイソプロ
ポキシ)-ブチル) - s-トリアジン、2,4-ジ
アミノ-6- (6-(ペルフルオルイソプロポキ
シ)-1H,1H,2H,2H-オクタフルオルヘキシル)
- s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6- (8-
-ジアミノ-6- (3-(トリフルオルメチル)
-1H,1H,2H,2H-デカフルオルヘプチル) - s-
トリアジン、2,4-ジアミノ-6- (3,5-ビス
(トリフルオルメチル)-1H,1H,2H,2H-ヘプタ
フルオルヘキシル) - s-トリアジン、2,4-ジ
アミノ-6- (3-(トリフルオルメチル)-1H
,1H,2H,2H-ドデカフルオルオクチル) - s-ト
リ亞ジン、2,4-ジアミノ-6- (3-(トリフ
ルオルメチル)-4-(ペルフルオルイソプロ
ポキシ)-トリフルオルブチル) - s-トリアジン、
2,4-ジアミノ-6- (3,5-ビス(トリフルオ
ルメチル)-1H,1H,2H,2H-ウンデカフルオルオ
クチル) - s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-
- (3,5,7-トリス(トリフルオルメチル)-1H
,1H,2H,2H-デカフルオルオクチル) - s-ト
リ亞ジン、2,4-ジアミノ-6- (2,4-ビス(ト
リフルオルメチル)-1H,1H-ベンタデカフルオ
ルノニル) - s-トリアジン、2,4-ジアミノ-
6- (3,5-ビス(トリフルオルメチル)-6-
(ペルフルオルイソプロポキシ)-1H,1H,2H,2H

1 1

(ペルフルオルイソプロポキシ)-1H,1H,2H,2H
-ドデカフルオルオクチル) - s-トリアジン、
2,4-ジアミノ-6- (12-(ペルフルオルイソ
プロポキシ)-1H,1H,2H,2H-エイコサフルオル
ドデシル) - s-トリアジン、2,4-ジアミノ-
6- (14-(ペルフルオルイソプロポキシ)-1H
,1H,2H,2H-テトラコサフルオルテトラデシル)
- s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6- (7-
(ペルフルオルイソプロポキシ)-1H,1H-ドデ
カフルオルヘプチル) - s-トリアジン、2,4-
ジアミノ-6- (11-(ペルフルオルイソプロポ
キシ)-1H,1H-エイコサフルオルウンデシル)
- s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6- (9-
(ペルフルオルイソプロポキシ)-1H,1H,2H,2H,
3H,3H-ドデカフルオルノニル) - s-トリアジ
ン、2,4-ジアミノ-6- (3-(トリフルオル
メチル)-1H,1H,2H,2H-ヘキサフルオルベンチ
ル) - s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6- (3-
(トリフルオルメチル)-1H,1H,2H,2H-オ
クタフルオルヘキシル) - s-トリアジン、2,4-

1 2

-ヘキサフルオルヘキシル) - s-トリアジン、
2,4-ジアミノ-6- (7-(トリフルオルメチ
ル)-1H,1H,2H,2H-ヘキサデカフルオルデシ
ル) - s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6- (11
,13-ビス(トリフルオルメチル)-1H,1H,2H,2
H-トリコサフルオルテトラデシル) - s-ト
リ亞ジン等があげられるが、これらの化合物に限定
されるものではない。

本発明に係わる含フッ素グアナミン化合物(Ⅰ)
は、

一般式

$R_1 = (CF_3CF(R_2))_{n-1}R_2 - CN \quad (II)$

(式中、 R_1 は CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $(CF_3)_2CF$ 、 C_4F_9 、
 $(CF_3)_2CF$ -0基の中から選ばれる1種、 R_2 はF原子
および/又は CF_3 基、 R_2 はメチレン、エチレン、
トリメチレン、プロピレン基の中から選ばれる1
種、 n は1~7の中から選ばれる整数を示す)
で表わされる含フッ素ニトリルとジシアンジアミ
ドとを反応させることにより得ることができる。

上記した含フッ素ニトリル(Ⅱ)は、例えば米

国特許第583,873号、同第3,283,020号、同第3,575,890号、特公昭39-30267、特開昭47-5368等に開示されている含フッ素基を有するヨウ化物、臭化物、塩化物等と青酸ソーダ、青酸カリ、アクリロニトリル、シアン化鋼等のシアノ化剤を反応せしめることにより得ることができる。又、該含フッ素ニトリル(Ⅱ)に相当する含フッ素カルボン酸、アシルハロゲン化物等よりアミド化合物を得、更に五酸化リン、五塩化リン、オキシ塩化リン、塩化チオニル、芳香族スルホン酸等の脱水剤存在下で反応せしめる方法等によっても得ることができる。

かかる含フッ素ニトリル(Ⅱ)の具体的化合物としては、3,3,3-トリフルオルプロパンニトリル、3,3,4,4,4-ペンタフルオルブタンニトリル、2H,2H-ヘプタフルオルベンタンニトリル、2H,2H-ノナフルオルヘキサンニトリル、2H,2H-ウニデカフルオルヘプタンニトリル、2H,2H-トリデカフルオルオクタタンニトリル、2H,2H-ペンタデカフルオルノナンニトリル、2H,2H-ヘプタデ

15

タデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-ヘントリアコントフルオルオクタデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-トリトリアコンタフルオルノナデカンニトリル、5,5,6,6,6-ペンタフルオルヘキサンニトリル、5,5,6,6,7,7,8,8,8-ノナフルオルオクタンニトリル、2H,2H,3H,3H,4H,4H-トリデカフルオルデカンニトリル、2H,2H,3H,3H,4H,4H-ペンタデカフルオルウンデカンニトリル、2H,2H,3H,3H,4H,4H-ヘプタデカフルオルデカンニトリル、2H,2H,3H,3H,4H,4H-ノナデカフルオルトリデカンニトリル、2H,2H,3H,3H,4H,4H-ノナコサフルオルオクタデカンニトリル、2-メチル-2H,3H,3H-ヘプタデカフルオルウンデカンニトリル、4-(トリフルオルメチル)-4,5,5,5-テトラフルオルベンタンニトリル、8-(トリフルオルメチル)-2H,2H,3H,3H-ドデカフルオルノナンニトリル、12-(トリフルオルメチル)-2H,2H,3H,3H-エイコサフルオルトリデカンニトリル、16-(トリフルオルメチル)-2H,2H,3H,3H-オクタコサフルオルヘプタデカンニトリル、5-(ト

特開平2-164872(5)

カフルオルデカンニトリル、2H,2H-ノナデカフルオルウンデカンニトリル、2H,2H-ヘンエイコサフルオルドデカンニトリル、2H,2H-トリコサフルオルトリデカンニトリル、2H,2H-ノナコサフルオルヘキサデカンニトリル、2H,2H-トリトリアコンタフルオルオクタデカンニトリル、4,4,4-トリフルオルブタンニトリル、4,4,5,5,5-ペンタフルオルベンタンニトリル、4,4,5,5,6,6,6-ヘプタフルオルヘキサンニトリル、4,4,5,5,6,6,6,6-ノナフルオルヘプタンニトリル、2H,2H,3H,3H-トリデカフルオルノナンニトリル、2H,2H,3H,3H-ペンタデカフルオルウンデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-ヘプタデカフルオルウンデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-ノナデカフルオルドデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-ヘンエイコサフルオルトリデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-トリコサフルオルテトラデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-ヘンエイコサフルオルテトラデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-ヘプタコサフルオルベンタデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-ヘプタコサフルオルヘキサデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-ノナコサフルオルヘプ

16

リフルオルメチル)-2H,2H-オクタフルオルヘキサンニトリル、9-(トリフルオルメチル)-2H,2H-ヘキサデカフルオルデカンニトリル、13-(トリフルオルメチル)-2H,2H-テトラコサフルオルテトラデカンニトリル、5-(トリフルオルメチル)-5,6,6,6-テトラフルオルヘキサンニトリル、9-(トリフルオルメチル)-2H,2H,3H,4H,4H-ドデカフルオルデカンニトリル、3-(ペルフルオルイソプロポキシ)-プロパンニトリル、4,4,5,5-テトラフルオル-5-(ペルフルオルイソプロポキシ)-ペントタンニトリル、7-(ペルフルオルイソプロポキシ)-2H,2H,3H,3H-オクタフルオルヘプタンニトリル、11-(ペルフルオルイソプロポキシ)-2H,2H,3H,3H-ヘキサデカフルオルウンデカンニトリル、8-(ペルフルオルイソプロポキシ)-2H,2H-ドデカフルオルオクタタンニトリル、12-(ペルフルオリソプロポキシ)-2H,2H-エイコサフルオルトリデカンニトリル、10-(ペルフルオルイソプロポキシ)-2H,2H,3H,3H,4H-ドデカフルオルデ

17

-585-

18

カンニトリル、4-(トリフルオルメチル)-2H,2H,3H-ヘキサフルオルヘキサンニトリル、4-(トリフルオルメチル)-2H,2H,3H,3H-オクタフルオルヘプタンニトリル、4-(トリフルオルメチル)-2H,2H,3H,3H-デカフルオルオクタンニトリル、4,6-ビス(トリフルオルメチル)-2H,2H,3H,3H-ヘプタフルオルヘプタンニトリル、4-(トリフルオルメチル)-2H,2H,3H,3H-ドデカフルオルノナンニトリル、4-(トリフルオルメチル)-5-(ベルフルオルイソプロポキシ)-トリフルオルベンタサンニトリル、4,6-ビス(トリフルオルメチル)-2H,2H,3H,3H-ウンデカフルオルノナンニトリル、4,6,8-トリス(トリフルオルメチル)-2H,2H,3H,3H-デカフルオルノナンニトリル、3,5-ビス(トリフルオルメチル)-2H,2H-ベンタデカフルオルデカサンニトリル、4,6-ビス(トリフルオルメチル)-7-(ベルフルオルイソプロポキシ)-2H,2H,3H-ヘキサフルオルヘプタンニトリル、8-(トリフルオルメチル)-2H,2H,3H,3H-ヘキサ

19

コール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジアセトンアルコール、2,2,2-トリフルオルエタノール等のヒドロキシル基を有する化合物、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ベンジル等のエステル類、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、クラウンエーテル、アニソール等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のカルボン酸アミド類、スルホラン、メチルスルホラン等のスルホラン類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチル

デカフルオルウンデカンニトリル、12,14-ビス(トリフルオルメチル)-2H,2H,3H,3H-トリコサフルオルベンタデカサンニトリル等があげられるが、これらの化合物に限定されるものではない。

本発明に係わる合フッ素グアニン化合物(I)の製造法において、上記した合フッ素ニトリル(II)とジシアンジアミドとの反応を、非水溶媒中、塩基性化合物の存在下にて行わしめることがより好ましい。

かかる非水溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、n-ブロバノール、イソブロバノール、n-ブタノール、iso-ブタノール、tert-ブタノール、2-エチルヘキサノール、ドデカノール、アリルアルコール、プロパギルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ブタジオール、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-イソブロボキシエタノール、2-ブトキシエタノール、フルシリアルアルコール、テトラヒドロフルシリアル

20

アミン、イソブロビルアミン、ブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、アリルアミン、アニリン、シクロヘキシルアミン、ビリジン、ビペリジン、モノエタノールアミン、2-(ジメチルアミノ)エタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソブロバノールアミン、トリイソブロバノールアミン、アンモニア等のアミン類等があげられるが、特にアルコール類、アミン類等の非水プロトン溶媒、カルボン酸アミド類、スルホラン類、スルホキシド類等の非プロトン極性溶媒が好ましい。尚、これらの溶媒は単独あるいはアンモニアとアルコールの混合溶媒のごとく2種以上の混合系にて使用してもよく、場合により適宜選択することができる。

又、かかる塩基性化合物としては、例えばカリウム、ナトリウム等のアルカリ金属、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩、カリウムエチラート、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラ

ト等のアルカリ金属アルコラート、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7、トリエチレンジアミン、ビペリジン、アンモニア等のアミン類等があげられるが、特にアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルコラートが好ましく、これらを単独あるいは2種以上を共に用いてもよい。又、かかる化合物の添加量は、特に限定されないが、経済性の面から合フッ素ニトリルに対し20モル%~0.001モル%の量であり、場合により適宜選択することができる。

更に、該反応は、通常80°C以上、好ましくは100°C以上の温度で行う時、反応は急速に且つ円滑に進み高収率で所期目的化合物を得ることができる。しかし、反応温度が高くなるに従って副生物の量が増加し、反応温度が150°C付近を超えると無視出来ない程度になり製品純度を低下させる為、150°C以上の反応温度は好ましくない。

又、該反応の系は、特に限定されないが、常圧下あるいは密閉容器中にて自然発生圧力下、更には加圧下にて行うことができ、場合により適宜

選択することができる。

本発明に係わる新規な合フッ素グアミン化合物は、公知化合物のペルフルオルアルキル基置換グアミン化合物におけるアミノ基に比し著しく優れた反応性を有する活性アミノ基を有するため各種の反応性に優れ、重合性モノマー、各種合フッ素化合物誘導体の原料等として有用であるが、特に重合性モノマーとして有用である。

例えば、該合フッ素グアミン化合物は、アルデヒド類、特にホルムアルデヒド、バラホルム、ヘキサメチレンテトラミン、メチルヘミホルマール、ブチルヘミホルマール等のホルムアルデヒド源、グリオキサールとの付加反応によるN-メチロール化物、更にアルコール類とアルキルエーテル化反応を行わしめたN-アルコキシメチル化物等の重合性中間体を提供することができ、かかる重合性中間体の1種または2種以上を重合あるいは用途により他の重合可能なモノマー、例えばメラミン、グアミン類、尿素、アルキル尿素、チオ尿素、アルキルチオ尿素、アリニン及びこれら

23

の重合性誘導体、あるいは他の重合可能な中間体等と共に共重合させることができる。

又、該合フッ素グアミン化合物は、カルボン酸類、例えばフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、マレイン酸、トリメリット酸、エチレンテトラカルボン酸、シクロヘンタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2,2-(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸、1,2,7,8-フェナントレンテ

24

ラカルボン酸、あるいはこれらの前駆体である部分エステル化物、酸無水物、ハロゲンアシル化物等と共に重合せしめて、公知化合物のペルフルオルアルキル基置換グアミン化合物からは得難いポリアミド酸、ポリイミド、ポリアミド等の樹脂を提供することができ、またイソシアナート類、例えば1,6-ヘキサメチレンジイソシアナート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、ダイマー酸からのジイソシアナート、ビス(2-イソシアナートエチル)フマラート、メチルシクロヘキサン-2,4-ジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、イソプロピリデンビス(4-シクロヘキシルイソシアナート)、キシリレンジイソシアナート、m-フェニレンジイソシアナート、トリジンジイソシアナート、ジアニシジンジイソシアナート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、1,5-ナフタレンジイソシアナート、2,4-トリレンジイソシアナート、2,6-トリレンジイソシアナ

25

-587-

26

ト等、あるいはこれらとポリオール、アミン、水等との反応により得られる多価イソシアナート等と共に重合せしめて、公知化合物のベルフルオルアルキル基置換グアナミン化合物からは得難いボリウレア等の樹脂を提供することができ、更に各種重合体、例えばウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の鎖伸長剤、架橋剤、硬化剤等としても用いることができるが、これらに限定されるものではない。

上記した如く、該合フッ素グアナミン化合物は、種々の化合物との重合性に優れているが、かかる重合は、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、塊状重合、界面重合等いずれの重合形態でもよく、場合により適宜選択することができる。

本発明に係わる新規な合フッ素グアナミン化合物において、該化合物の有するアミノ基は、各種の官能基を有する化合物と優れた反応性を示し、又該化合物の有する合フッ素置換基は、化学的、物理的に非常に安定であり、加水分解、熱、光等による合フッ素置換基の離脱が殆んど起らない為、所期の機能を長期にわたり維持することができる。

27

剤、凸版印刷の耐刷性向上剤、カメラ、機械等の撥油剤、撥水撥油剤、光学材料、ガス分離膜材料、レジスト材料、家電製品、自動車等の防汚性塗料、防食性塗料、耐候性塗料、着氷防止塗料、氷結防止塗料、プリント基板の防湿絶縁、半導体樹脂の防湿性向上等として電気部品、回路板等の防湿処理剤、包装用紙の油出にじみ防止、記録紙、ラベルの汚染防止、剝離紙の非粘着性付与等の紙加工剤、カーテン、ソファー、壁布、カーペット等のインテリア製品の防汚加工、繊維の透湿防止加工、吸汗加工、SR加工等の繊維加工剤、皮革処理剤、耐熱性樹脂、腐食防止剤、界面活性剤、除虫剤、防黴剤、医薬等として極めて有用な合フッ素重合体、合フッ素化合物を提供することができる。

〔実施例〕

次に、本発明を参考例、実施例により詳細に説明する。但し、これらの参考例、実施例記載は、本発明の範囲をこれらのみに限定するものではない。

、本発明の新規な合フッ素グアナミン化合物は、公知化合物では得難い機能性の優れた各種合フッ素重合体、合フッ素化合物を提供することができる極めて有用な化合物である。

又、本発明に係わる合フッ素グアナミン化合物の製造法は、上記した特定の化合物を用い、溶媒、反応助剤、反応温度等を適宜選定することにより、副生物が著しく少なく、高純度で所期目的化合物が得られ精製分離工程等製造が簡便であり、原料ロスが著しく少なく、且つ所期目的化合物を高收率で得ることができ、技術的、経済的に優れ、極めて実用性のあるものである。

かかる新規な合フッ素グアナミン化合物は、アルデヒド類、カルボン酸類、イソシアナート類等種々の化合物との重合性に優れ、且つ各種反応性にも優れて樹脂原料、誘導体原料とすることができ、ゴム材料、フィルムのプロッキング防止、樹脂の摩擦係数低下等として樹脂への添加剤、潤滑添加剤、離型剤、カーワックス等のワックス、テープの背面処理剤、静電印刷用キャリーの非粘着

28

参考例 1

2H,2H-ウンデカフルオルヘプタンニトリル

〔 $(CF_3(CF_2)_4CH_2CN$ 〕の製造：

強力な搅拌機、温度計、減圧蒸留装置を装着した500ml丸底フラスコに、十分に乾燥、微粉碎された2H,2H-ウンデカフルオルヘプタンアミド($CF_3(CF_2)_4CH_2CONH_2$)32.7g(0.1モル)と五酸化リン17.0g(0.12モル)とを加え、十分に搅拌混合する。この混合物をマントルヒーターにて100℃より200℃まで徐々に加熱し、200~220℃にて5時間加熱を続ける。その後、減圧下にて蒸留を行い、反応物を取り出す。これを分留して、21.3gの $CF_3(CF_2)_4CH_2CN$ (沸点65~68℃/6mmHg)を得る。

参考例 2

4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオルヘプタンニ

トリル($CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2CN$)の製造：

搅拌機、温度計、還流冷却器を装着した500mLフラスコに、シアン化ナトリウム14.7g(0.3モル)と、ジメチルスルホキシド100mLとの混合物に、2-ペルフルオルブチル-1-ヨードエタン37.4g(0.1モル)を加える。これを加えると発熱して60°Cに達する。この混合物を80°Cにて5時間搅拌しながら加熱すると、反応混合物は黒色の粘稠な液体となる。この反応物に、100mLの水を加え、得られた混合物を、エチルエーテルで抽出する。このエーテル抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濾過する。これを分留して、16.7gの $CF_3(CF_2)_2CH_2CH_2CN$ (沸点69~72°C/7mmHg)を得る。

参考例3

7-(ペルフルオルイソプロポキシ)-2H,2H,3H,3H-オクタフルオルヘプタンニトリル($(CF_3)_2CFO(CF_2)_2CH_2CH_2CN$)の製造:

搅拌機、温度計、還流冷却器、滴下ロートを装着した500mLフラスコに、酢酸100mLと酢酸銅0.2gを加え、続いて亜鉛粉末6.9gを加え、搅拌す

3 1

搅拌すると、黒褐色液を得る。これを分留して、28.3gの $CF_3(CF_2)_2CH_2CH_2CH_2CN$ (沸点97~99°C/5mmHg)を得る。

実施例1

2.4-ジアミノ-6-(2,2,2-トリフルオルエチル)-s-トリアジンの製造:

内容積500mLの搅拌機付オートクレーブ中に、3,3,3-トリフルオルプロパンニトリル10.9g(0.1モル)、ジシアンジアミド12.6g(0.15モル)及び苛性カリ0.4gを予め溶解させたメタノール100mLを仕込み、温度110~115°Cで搅拌しながら5時間反応させた。この反応混合物からメタノールを除去した後、固体分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これを50%メタノール水溶液にて再結晶を行い、13.1gの2,4-ジアミノ-6-(2,2,2-トリフルオルエチル)-s-トリアジン(白色結晶、融点247~249°C)を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

る。次いで内温を35°Cに保持し、搅拌しながら、4-(ペルフルオルイソプロポキシ)-1-ヨード-ペルフルオルブタン($(CF_3)_2CFO(CF_2)_2I$)51.2g(0.1モル)、アクリロニトリル6.4g(0.12モル)及び酢酸30mLの混合物を滴下ロートにて加え、1時間で滴下終了する。添加終了後、更に内温40°Cに保持して5時間搅拌する。この反応混合物に蒸留水を加え水洗後、有機相を得る。これを分留して、31.6gの $CF_3(CF_2)_2CFO(CF_2)_2CH_2CH_2CN$ (沸点95~98°C/4mmHg)を得る。

参考例4

2H,2H,3H,3H,4H,4H-トリデカフルオルデカンニトリル($CF_3(CF_2)_2CH_2CH_2CH_2CH_2CN$)の製造:

搅拌機、温度計、還流冷却器を装着した500mLフラスコに、1H,1H,2H,2H,3H,3H-ヒドロキシ-トリデカフルオルノナン($CF_3(CF_2)_2CH_2CH_2CH_2OH$)37.8g(0.1モル)、シアン化第1銅9.9g(0.1モル)及び濃塩酸100mLを加える。この混合物を室温にて激しく搅拌し、発熱を伴うため氷水槽にて適時冷却する。この混合物を室温にて2時間

3 2

元素分析 C H N F

測定値: 31.0% 3.1% 36.4% 29.6%

計算値: 31.10% 3.13% 36.26% 29.51%

赤外線吸収スペクトル分析

NH₂基に基く吸収 2.9μ、3.0μ

C-Fに基く吸収 7.3~9.1μ(幅広い吸収)

トリアジン核に基く吸収 12.1μ

¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析(内部標準物質:TMS、溶媒: d₆-DMSO)

NH₂基に基く吸収 δ値 6.65ppm

(シングレット)

実施例2

2.4-ジアミノ-6-(2,2,3,3,3-ペンタフルオルオルプロピル)-s-トリアジンの製造:

内容積500mLの搅拌機付オートクレーブ中に、3,3,4,4,4-ペンタフルオルブタンニトリル15.9g(0.1モル)、ジシアンジアミド16.8g(0.2モル)、水酸化リチウム0.5g、メチルセロソルブ100mLを仕込み、温度125~130°Cで搅拌しながら10時間反応させた。この反応混合物からメチル

セロソルブを減圧下で除去した後、固体分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これを50%酢酸水溶液にて再結晶を行い、22.1gの2,4-ジアミノ-6-(2,2,3,3,3-ペントフルオルプロビル)-s-トリアジン(白色結晶、融点 200~202°C)を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析 C H N F
測定値： 29.5% 2.5% 28.9% 39.2%
計算値： 29.64% 2.49% 28.80% 39.07%

赤外線吸収スペクトル分析

NH₂ 基に基く吸収 2.9 μ、3.0 μ
C-F に基く吸収 7.4~9.1 μ (幅広い吸収)
トリアジン核に基く吸収 12.1 μ
¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析(内部標準物質：TMS、溶媒：d₆-DMSO)
NH₂ 基に基く吸収 δ 値 6.63ppm
(シングレット)

3 5

赤外線吸収スペクトル分析

NH₂ 基に基く吸収 2.9 μ、3.0 μ
C-F に基く吸収 7.3~9.0 μ (幅広い吸収)
トリアジン核に基く吸収 12.1 μ
¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析(内部標準物質：TMS、溶媒：d₆-DMSO)
NH₂ 基に基く吸収 δ 値 6.63ppm
(シングレット)

実施例 4

実施例 3における合フッ素ニトリルを変化させて、実施例 3と同様の手順で反応及び処理を行った。該目的生成物である合フッ素グアナミン化合物の融点を第1表に示す。

実施例 3

2,4-ジアミノ-6-(1H,1H-ノナフルオルベンチル)-s-トリアジンの製造：

攪拌機、温度計、還流冷却器を装着した500mlフラスコに、2H,2H-ノナフルオルヘキサンニトリル25.9g(0.1モル)、ジシアンジアミド16.8g(0.2モル)、奇性カリ0.4g、エチルセロソルブ200mlを仕込み、温度130~135°Cで攪拌しながら5時間反応させた。この反応混合物からエチルセロソルブを減圧下で除去した後、固体分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これを酢酸エチルにて再結晶を行い、27.8gの2,4-ジアミノ-6-(1H,1H-ノナフルオルベンチル)-s-トリアジン(白色結晶、融点185~188°C)を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析 C H N F
測定値： 28.0% 1.7% 20.3% 50.1%
計算値： 28.00% 1.76% 20.41% 49.83%

3 6

合フッ素グアナミン化合物名	融点 (°C)	溶媒	溶媒	溶媒	溶媒	溶媒	溶媒
2,4-ジアミノ-6-(1H,1H-オクタフルオルヘキシル)-s-トリアジン	163~169	50% タノーノ水溶液					
2,4-ジアミノ-6-(1H,1H-トリデカフルオルヘプチル)-s-トリアジン	173~176						
2,4-ジアミノ-6-(1H,1H-ペンタデカフルオルオクチル)-s-トリアジン	131~137						
2,4-ジアミノ-6-(1H,1H-ヘptaデカフルオルノニル)-s-トリアジン	125~128						
2,4-ジアミノ-6-(1H,1H-トリコサフルオルドデシル)-s-トリアジン	120~123						
2,4-ジアミノ-6-(1H,1H-ノナコサフルオルヘンタデシル)-s-トリアジン	116~119						

第1表

実施例 5

2.4-ジアミノ-6-(3,3,3-トリフルオルブロビル)-s-トリアジンの製造：

内容積 500mLの攪拌機付オートクレーブ中に、4,4,4-トリフルオルブタジニトリル12.3g(0.1モル)、ジシアジアミド11.8g(0.14モル)、苛性カリ0.4g、イソプロパノール100mLを仕込み、温度130~135°Cで攪拌しながら5時間反応させた。この反応混合物からイソプロパノールを除去した後、固体分を水洗し乾燥させた。次に、これを50%酢酸水溶液にて再結晶を行い、15.7gの2.4-ジアミノ-6-(3,3,3-トリフルオルブロビル)-s-トリアジン(白色結晶、融点199~201°C)を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析	C	H	N	F
測定値：	34.8%	3.8%	33.8%	27.7%
計算値：	34.79%	3.89%	33.81%	27.51%

赤外線吸収スペクトル分析

3 9

色結晶、融点212~214°Cを得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析	C	H	N	F
測定値：	32.7%	3.1%	27.1%	37.1%
計算値：	32.69%	3.14%	27.23%	36.94%

赤外線吸収スペクトル分析

NH₂基に基く吸収 2.9μ, 3.0μ
C-Fに基く吸収 7.3~9.0μ(幅広い吸収)
トリアジン核に基く吸収 12.1μ

¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析(内部標準物質：TMS、溶媒：d₆-DMSO)

NH₂基に基く吸収 δ値 6.67ppm

(シングレット)

実施例 7

2.4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオルヘキシル)-s-トリアジンの製造：
攪拌機、温度計、還流冷却器を装着した500mL
フラスコに、4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオル
ヘブタジニトリル27.3g(0.1モル)、ジシアジ

NH₂基に基く吸収 2.9μ, 3.0μ

C-Fに基く吸収 7.4~9.1μ(幅広い吸収)

トリアジン核に基く吸収 12.1μ

¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析(内部標準物質

：TMS、溶媒：d₆-DMSO)

NH₂基に基く吸収 δ値 6.64ppm

(シングレット)

実施例 6

2.4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,4-ペンタフルオルブチル)-s-トリアジンの製造：

内容積 500mLの攪拌機付オートクレーブ中に、4,4,5,5,5-ペンタフルオルベンタジニトリル17.3g(0.1モル)、ジシアジアミド10.1g(0.12モル)、ナトリウムメチラート0.05g、メタノール100mLを仕込み、温度125~130°Cで攪拌しながら2時間反応させた。この反応混合物からメタノールを除去した後、固体分を水洗し乾燥させた。次に、これを50%酢酸水溶液にて再結晶を行い、15.3gの2.4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,4-ペンタフルオルブチル)-s-トリアジン(白

4 0

アミド16.8g(0.2モル)、苛性ソーダ0.3g、メチルセロソルブ200mLを仕込み、温度120~125°Cで攪拌しながら5時間反応させた。この反応混合物からメチルセロソルブを減圧下で除去した後、固体分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これを酢酸エチルにて再結晶を行い、26.1gの2.4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオルヘキシル)-s-トリアジン(白色結晶、融点162~164°C)を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析	C	H	N	F
測定値：	30.3%	2.2%	19.5%	48.0%
計算値：	30.26%	2.26%	19.61%	47.87%

赤外線吸収スペクトル分析

NH₂基に基く吸収 2.9μ, 3.0μ

C-Fに基く吸収 7.3~9.1μ(幅広い吸収)

トリアジン核に基く吸収 12.1μ

¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析(内部標準物質

：TMS、溶媒：d₆-DMSO)

NH₂基に基く吸収 δ 値 6.65 ppm
(シングレット)

実施例 8

2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-ペンタデカフルオルノニル)-s-トリアジンの製造：

攪拌機、温度計、還流冷却器を装着した 500mL フラスコに、2H,2H,3H,3H-ペンタデカフルオルデカソニトリル 42.3 g (0.1 モル)、ジシアソニアミド 12.6 g (0.15 モル)、苛性カリ 0.6 g、エチルセロソルブ 200mL を仕込み、温度 130~135 °C にて攪拌しながら 10 時間反応させた。この反応混合物からエチルセロソルブを減圧下で除去した後、固体分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これを酢酸エチルにて再結晶を行い、42.1 g の 2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-ペンタデカフルオルノニル)-s-トリアジン (白色結晶、融点 133~135 °C) を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、¹H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析 C H N F

測定値： 28.3% 1.6% 13.8% 56.4%

計算値： 28.42% 1.59% 13.81% 56.18%

赤外線吸収スペクトル分析

NH₂基に基く吸収 2.9 μ, 3.0 μ

C-F 基に基く吸収 7.4~9.1 μ (幅広い吸収)

トリアジン核に基く吸収 12.1 μ

¹H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析 (内部標準物質: TMS、溶媒: d₆-DMSO)NH₂基に基く吸収 δ 値 6.64 ppm

(シングレット)

実施例 9

実施例 8 における含フッ素ニトリルを変化させて、実施例 8 と同様の手順で反応及び処理を行った。該目的生成物である含フッ素グアナミン化合物の融点を第 2 表に示す。

4 3

4 4

実施例 10

2,4-ジアミノ-6-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオルヘプチル)-s-トリアジンの製造：

攪拌機、温度計、還流冷却器を装着した 500mL フラスコに、5,5,6,6,7,7,8,8,8-ノナフルオルオクタソニトリル 28.7 g (0.1 モル)、ジシアソニアミド 16.8 g (0.2 モル)、苛性カリ 0.2 g、メチルセロソルブ 200mL を仕込み、温度 120~125 °C にて攪拌しながら 10 時間反応させた。この反応混合物からメチルセロソルブを減圧下で除去した後、固体分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これを酢酸エチルにて再結晶を行い、30.1 g の 2,4-ジアミノ-6-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオルヘプチル)-s-トリアジン (白色結晶、融点 174~177 °C) を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、¹H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析 C H N F

測定値： 32.4% 2.7% 19.0% 46.0%

計算値： 32.36% 2.71% 18.87% 46.06%

第2表

融点 (°C)	再結晶溶媒	融点 (°C)	再結晶溶媒
183~186	50%メタノール 水溶液	176~178	上同
111~113	酢酸エチル	127~129	上同
122~124	上同	119~121	70%セタノール 水溶液
114~118	酢酸	102~105	アセトニ
123~125	上同	119~121	上同
119~121	上同	119~121	上同

4 5

—592—

4 6

赤外線吸収スペクトル分析

 NH_2 基に基く吸収 $2.9\ \mu$ 、 $3.0\ \mu$ C-F に基く吸収 $7.3\sim9.1\ \mu$ (幅広い吸収)トリアジン核に基く吸収 $12.1\ \mu$ ^1H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析 (内部標準物質: TMS 、溶媒: d_6 -DMSO) NH_2 基に基く吸収 δ 値 6.64ppm

(シングレット)

実施例 1 1

実施例 1 0 における合フッ素ニトリルを変化させて、実施例 1 0 と同様の手順で反応及び処理を行った。該目的生成物である合フッ素グアナミン化合物の融点を第 3 表に示す。

合フッ素グアナミン化合物名	融点 (°C)	再結晶溶媒	融点 (°C)	再結晶溶媒
2,4-ジアミノ-6-(4,4,4,4-テトラフルオルブチル)-s-トリアジン	215-217	50%酢酸水溶液	184-187	同
2,4-ジアミノ-6-(4,4,5,5-ベンタフルオルベンチル)-s-トリアジン	127-133	同	115-118	50%酢酸水溶液
2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H,3H,3H-ベンダカフルオルオキチル)-s-トリアジン	117-119	同	109-113	同
2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H,3H,3H-ヘアダカフルオルベンチル)-s-トリアジン	同	同	同	同
2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H,3H,3H-トリコサフルオルテトラデシル)-s-トリアジン	同	同	同	同
2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H,3H,3H-ノナコサフルオルヘアタデシル)-s-トリアジン	同	同	同	同

第3表

4 7

実施例 1 2

2,4-ジアミノ-6-[3-(トリフルオルメチル)-3,4,4,4-テトラフルオルブチル]-s-トリアジンの製造:

攪拌機、温度計、還流冷却器を装着した 500mL フラスコに、4-(トリフルオルメチル)-4,5,5,5-テトラフルオルベンタタンニトリル 22.3g (0.1 モル)、ジシアンジアミド 12.6g (0.15 モル)、苛性ソーダ 0.3g、エチルセロソルブ 200mL を仕込み、温度 $130\sim135^\circ\text{C}$ で攪拌しながら 10 時間反応させた。この反応混合物からエチルセロソルブを減圧下で除去した後、固体分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これを 50%酢酸水溶液にて再結晶を行い、24.3g の 2,4-ジアミノ-6-[3-(トリフルオルメチル)-3,4,4,4-テトラフルオルブチル]-s-トリアジン (白色結晶、融点 $165\sim168^\circ\text{C}$) を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、 ^1H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析	C	H	N	F
測定値:	31.1%	2.6%	22.9%	43.4%
計算値:	31.28%	2.63%	22.80%	43.29%

赤外線吸収スペクトル分析

 NH_2 基に基く吸収 $2.9\ \mu$ 、 $3.0\ \mu$ C-F に基く吸収 $7.4\sim9.1\ \mu$ (幅広い吸収)トリアジン核に基く吸収 $12.1\ \mu$ ^1H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析 (内部標準物質: TMS 、溶媒: d_6 -DMSO) NH_2 基に基く吸収 δ 値 6.64ppm

(シングレット)

実施例 1 3

実施例 1 2 における合フッ素ニトリルを変化させて、実施例 1 2 と同様の手順で反応及び処理を行った。該目的生成物である合フッ素グアナミン化合物の融点を第 4 表に示す。

4 9

—593—

5 0

実施例 1 4

2,4-ジアミノ-6-(2-(ペルフルオルオキシ)ソブロボキシ)-エチル)-s-トリアジンの製造：

内容積 500ml の搅拌機付オートクレーブ中に、3-(ペルフルオルオキシソブロボキシ)-ブロバンニトリル 23.9g (0.1モル)、ジアンジアミド 10.1g (0.12モル)、苛性カリ 0.3g、メチルセロソルブ 100ml を仕込み、温度 110~115°C で搅拌しながら 5 時間反応させた。この反応混合物からメチルセロソルブを減圧下で除去した後、固体分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これを 50% メタノール水溶液にて再結晶を行い、20.4g の 2,4-ジアミノ-6-(2-(ペルフルオルオキシ)ソブロボキシ)-エチル)-s-トリアジン (白色結晶、融点 162~165°C) を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析 C H N F

測定値： 29.7% 2.4% 21.7% 41.3%

計算値： 29.73% 2.50% 21.67% 41.15%

5 2

これを酢酸エチルにて再結晶を行い、37.1g の 2,4-ジアミノ-6-(6-(ペルフルオルオキシ)ソブロボキシ)-1H,1H,2H,2H-オクタフルオルヘキシル)-s-トリアジン (白色結晶、融点 119~122°C) を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析 C H N F

測定値： 27.5% 1.5% 13.5% 54.6%

計算値： 27.55% 1.54% 13.38% 54.47%

赤外線吸収スペクトル分析

NH₂ 基に基く吸収 2.9 μ, 3.0 μ

C-F に基く吸収 7.3~9.1 μ (幅広い吸収)

トリアジン核に基く吸収 12.1 μ

¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析 (内部標準物質 : TMS、溶媒 : d₆-DMSO)

NH₂ 基に基く吸収 δ 値 6.66 ppm

(シングレット)

第4表

融点 (°C)	再結晶溶媒	融点 (°C)	再結晶溶媒	融点 (°C)	再結晶溶媒	融点 (°C)	再結晶溶媒
121~123	酢酸エチル	115~117	同	107~111	50%メタノール水溶液	114~116	50%メタノール水溶液
2,4-ジアミノ-6-(7-(トリフルオルオキシ)ヘキシル)-s-トリアジン	[(5-(トリフルオルオキシ)ヘキシル)-1H,1H,2H,2H-オクタフルオルヘキシル]-s-トリアジン	2,4-ジアミノ-6-(9-(トリフルオルオキシ)ヘキシル)-s-トリアジン	2,4-ジアミノ-6-(15-(トリフルオルオキシ)ヘキシル)-s-トリアジン	2,4-ジアミノ-6-(16-(トリフルオルオキシ)ヘキシル)-s-トリアジン	2,4-ジアミノ-6-(18-(トリフルオルオキシ)ヘキシル)-s-トリアジン	2,4-ジアミノ-6-(19-(トリフルオルオキシ)ヘキシル)-s-トリアジン	2,4-ジアミノ-6-(20-(トリフルオルオキシ)ヘキシル)-s-トリアジン
カフルオルオキシル	カフルオルオキシル	カフルオルオキシル	カフルオルオキシル	カフルオルオキシル	カフルオルオキシル	カフルオルオキシル	カフルオルオキシル

5 1

赤外線吸収スペクトル分析

NH₂ 基に基く吸収 2.9 μ, 3.0 μ

C-F に基く吸収 7.3~9.1 μ (幅広い吸収)

トリアジン核に基く吸収 12.1 μ

¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析 (内部標準物質 : TMS、溶媒 : d₆-DMSO)

NH₂ 基に基く吸収 δ 値 6.66 ppm

(シングレット)

実施例 1 5

2,4-ジアミノ-6-(6-(ペルフルオルオキシ)ソブロボキシ)-1H,1H,2H,2H-オクタフルオルヘキシル)-s-トリアジンの製造：

内容積 500ml の搅拌機付オートクレーブ中に、7-(ペルフルオルオキシソブロボキシ)-2H,2H,3H,3H-オクタフルオルヘプタニトリル 43.9g (0.1モル)、ジアンジアミド 11.8g (0.14モル)、苛性ソーダ 0.4g、メタノール 100ml を仕込み、温度 140~145°C で搅拌しながら 5 時間反応させた。この反応混合物からメタノールを除去した後、固体分を水洗し減圧乾燥させた。次に、こ

オル-4-(ペルフルオルイソプロポキシ)-ブチル)-s-トリアジンの製造:

搅拌機、温度計、還流冷却器を装着した 500mL フラスコに、4,4,5,5-テトラフルオル-5-(ペルフルオルイソプロポキシ)-ベンタニトリル 33.9 g (0.1モル)、ジシアンジアミド 16.8 g (0.2 モル)、水酸化リチウム 0.3 g、エチルセロソルブ 200mL を仕込み、温度 130~135°C で搅拌しながら10時間反応させた。この反応混合物からエチルセロソルブを減圧下で除去した後、固体分を水洗し、減圧乾燥させた。次に、これを50%酢酸水溶液にて再結晶を行い、36.8 g の 2,4-ジアミノ-6-(3,3,4,4-テトラフルオルオル-4-(ペルフルオルイソプロポキシ)-ブチル)-s-トリアジン (白色結晶、融点 129~133°C) を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析 C H N F

測定値: 28.3% 1.9% 16.6% 49.5%

計算値: 28.38% 1.91% 16.55% 49.38%

赤外線吸収スペクトル分析

NH₂ 基に基く吸収 2.9 μ、3.0 μ

C-F 基に基く吸収 7.3~9.0 μ (幅広い吸収)

トリアジン核に基く吸収 12.1 μ

¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析 (内部標準物質: TMS、溶媒: *d*₆-DMSO)NH₂ 基に基く吸収 δ 値 6.65 ppm

(シングレット)

実施例 17

実施例 16 における含フッ素ニトリルを変化させて、実施例 16 と同様の手順で反応及び処理を行った。該目的生成物である含フッ素グアニン化合物の融点を第 5 表に示す。

5 5

5 6

実施例 18

2,4-ジアミノ-6-(3,3,3-トリフルオルプロピル)-s-トリアジンのN-メチロール化物の製造:

実施例 5 の方法で得られた 2,4-ジアミノ-6-(3,3,3-トリフルオルプロピル)-s-トリアジン 10.4 g (0.05モル) に、10%苛性ソーダ水溶液で pH 10.5 に調整した 37%ホルマリン 16.4 g (ホルムアルデヒド 0.2モル) を加えた。この混合物を温度 70~75°C にて 30 分間搅拌しながら加熱した。この反応混合物は透明な液であり、これを分析した結果、2,4-ジアミノ-6-(3,3,3-トリフルオルプロピル)-s-トリアジン 1 モルに對しホルムアルデヒド 3.6 モルが結合したものであった。

実施例 19

2,4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,4-ベンタフルオルブチル)-s-トリアジンのN-メチロール化物の製造:

実施例 6 の方法で得られた 2,4-ジアミノ-6

合フッ素グアニン化合物名	融点 (°C)	再結晶溶媒	融点 (°C)	再結晶溶媒	融点 (°C)	再結晶溶媒	融点 (°C)	再結晶溶媒
2,4-ジアミノ-6-(5-(ペルフルオルイソプロポキシ)-1H-オクタフルオルベンチル)-s-トリアジン	125~128	酢酸エチル	116~119	50%硫酸水溶液	111	同	107~110	同
2,4-ジアミノ-6-(8-(ペルフルオルイソプロポキシ)-1H,1H,2H,2H-デカフルオルオクチル)-s-トリアジン	100~105	同	112~115	同	107~110	同	121~123	同
2,4-ジアミノ-6-(10-(ペルフルオルイソプロポキシ)-1H,1H,2H,2H-ヘキサデカフルオルデシル)-s-トリアジン	100~105	同	111	同	107~110	同	114~117	50%メタノール水溶液
2,4-ジアミノ-6-(14-(ペルフルオルオルテトラデシル)-s-トリアジン)	100~105	同	111	同	107~110	同	114~117	同
2,4-ジアミノ-6-(17-(ペルフルオルオルヘプチル)-s-トリアジン)	100~105	同	111	同	107~110	同	114~117	同
2,4-ジアミノ-6-(3-(トリフルオルオクチル)-4-(ペルフルオルオクチル)-s-トリアジン)	100~105	同	111	同	107~110	同	114~117	同
2,4-ジアミノ-6-(3,4,4,4-トリフルオルオクチル)-s-トリアジン	100~105	同	111	同	107~110	同	114~117	同

第5表

5 7

—595—

5 8

-(3,3,4,4,4-ペントフルオルブチル)-s-トリアジン12.9 g (0.05モル)に、10%苛性ソーダ水溶液でpH10.5に調整した37%ホルマリン18.8 g (ホルムアルデヒド0.23モル)を加えた。この混合物を温度70~75°Cにて30分間攪拌しながら加熱した。この反応混合物は透明な液であり、これを分析した結果、2,4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,4-ペントフルオルブチル)-s-トリアジン1モルに対しホルムアルデヒド3.7モルが結合したものであった。

実施例20

2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル)-s-トリアジンのN-メチロール化物の製造：

実施例9の方法で得られた2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル)-s-トリアジン22.9 g (0.05モル)に、10%苛性ソーダ水溶液でpH10.0に調整した37%ホルマリン18.8 g (ホルムアルデヒド0.23モル)を加えた。この混合物を温度70~75°Cにて30分間攪拌し

ながら加熱した。この反応混合物は透明な液であり、これを分析した結果、2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル)-s-トリアジン1モルに対しホルムアルデヒド3.4モルが結合したものであった。

実施例21

2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオルデシル)-s-トリアジンのN-メチロール化物の製造：

実施例9の方法で得られた2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオルデシル)-s-トリアジン27.9 g (0.05モル)に、10%苛性ソーダ水溶液でpH11.0に調整した37%ホルマリン41.0 g (ホルムアルデヒド0.5モル)を加えた。この混合物を温度75~80°Cにて1時間攪拌しながら加熱した。この反応混合物は二層に分離した液であり、これを減圧下にて脱水を行い、粘稠な液を得た。これを分析した結果、2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオルデシル)-s-トリアジン1モルに対しホルムアルデヒ

59

60

ド3.7モルが結合したものであった。

実施例22

2,4-ジアミノ-6-(6-(ペルフルオルイソブロボキシ)-1H,1H,2H,2H-オクタフルオルヘキシル)-s-トリアジンのN-メチロール化物の製造：

実施例15の方法で得られた2,4-ジアミノ-6-(6-(ペルフルオルイソブロボキシ)-1H,1H,2H,2H-オクタフルオルヘキシル)-s-トリアジン26.2 g (0.05モル)に、10%苛性ソーダ水溶液でpH11.5に調整した37%ホルマリン20.5 g (ホルムアルデヒド0.25モル)を加えた。この混合物は温度75~80°Cにて1時間攪拌しながら加熱した。この反応混合物は二層に分離した液であり、これを減圧下にて脱水を行い、粘稠な液を得た。これを分析した結果、2,4-ジアミノ-6-(6-(ペルフルオルイソブロボキシ)-1H,1H,2H,2H-オクタフルオルヘキシル)-s-トリアジン1モルに対しホルムアルデヒド3.6モルが結合したものであった。

実施例18~22に示した如く、これらの新規な含フッ素グアニン化合物は、ホルムアルデヒド源と温和な条件下で極めて容易にメチロール化反応を行い、かかる化合物におけるアミノ基が非常に優れた反応性を有するものであり、また樹脂中間体として極めて有用な該化合物のN-メチロール化物を提供するものであった。

実施例23

2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル)-s-トリアジンのN-メキシメチル化物の製造：

実施例20の方法で得られた2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル)-s-トリアジン10.0 g のN-メチロール化物(該トリアジン1モルに対しホルムアルデヒド3.4モル結合)の反応混合物を、減圧下にて脱水を行い、これにメタノール50mlを添加した。この混合物を20%硫酸でpH2.0に調整した後、温度40~45°Cにて2時間加熱した。この反応混合物を10%苛性ソーダ水溶液でpH9.0に調整した後、減圧

61

-596-

62

下にてメタノール、水を除去し、更に固体分を通過して粘稠な液を得た。これを分析した結果、2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル)-s-トリアジン、1モルに対しN-メトキシメチル基 3.1当量が結合したものであった。

上記に示した如く、この新規な合フッ素グアニン化合物のN-メチロール化物は、アルコールと温和な条件下で容易にアルキルエーテル化反応を行い、非常に優れた反応性を有するものであり、また樹脂中間体として極めて有用な該化合物のN-アルコキシメチル化物を提供するものであった。

実施例 2-4

N-メチロール化合フッ素グアニン化合物の重合及び該樹脂の撥水性試験：

実施例 1-8～2-2で得られた合フッ素グアニン化合物のN-メチロール化物を用い、水-エタノール（重量比50/50）の溶媒にて5重量%溶液を作製した。これに、触媒として塩化アンモニウム30重量%（該樹脂固体分に対し）を添加した。

6-3

6-4

実施例 2-5

2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル)-s-トリアジンのN-メチロール化物の重合及び合フッ素置換基の安定性試験：

実施例 2-0 の方法で得られた2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル)-s-トリアジンのN-メチロール化物（実施例2-1）を2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル)-s-トリアジンのN-メチロール化物（実施例2-0）と2,4-ジアミノ-6-(6-(ベルフルオルオルデシル)-s-トリアジンのN-メチロール化物（実施例2-1）と2,4-ジアミノ-6-(6-(ベルフルオルオルデシル)-s-トリアジンのN-メチロール化物（実施例2-2）と比較して、（未処理）

この塗装鋼板を用い、ウェザーローメーターにて600時間の曝露試験を行った。該試験鋼板の塗膜を剥離し元素分析を行った結果、F含有量47.5%（試験前測定値 F含有量47.9%）であった。

上記に示した如く、この新規な合フッ素グアニン化合物のN-メチロール化物は、重合性に優れ、更に該化合物の合フッ素置換基は紫外線、水等では脱離し難く、極めて優れた性質を有するも

第6表

合フッ素グアニン化合物のN-メチロール化物名	撥水性（スプレー法）
2,4-ジアミノ-6-(3,3,3-トリフルオルオロビリ)トリアジンのN-メチロール化物（実施例1-8）	50
2,4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,4-ベンツフリオルオクチル)トリアジンのN-メチロール化物（実施例1-9）	70
2,4-ジアミノ-6-(N-メチロール)トリアジンのN-メチロール化物（実施例1-9）	70
2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル)-s-トリアジンのN-メチロール化物（実施例2-0）	70
2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル)-s-トリアジンのN-メチロール化物（実施例2-1）	80
2,4-ジアミノ-6-(6-(ベルフルオルオルデシル)-s-トリアジンのN-メチロール化物（実施例2-2）	80
— (未処理)	—
比較例	—

6-5

—597—

6-6

のであった。

実施例 2 6

2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル)-s-トリアジンによるウレタン樹脂の硬化試験：

無水メチルエチルケトン200gにポリプロピレングリコール(数平均分子量1000)100g(0.1モル)及びトリメチロールプロパン2.7g(0.02モル)を添加混合した。次に、内温を60°Cに保持しながら、2,4-トリエンジイソシアナート41.8g(0.24モル)を滴下添加した後、3時間反応させた。この得られた末端にイソシアナート基を有するウレタン樹脂に実施例9の方法で得られた2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル)-s-トリアジン45.7g(0.1モル)を添加溶解させ、この樹脂溶液を亜鉛メッキ鋼板に塗布後、60°Cにて10分間加熱した。この加熱処理した塗装鋼板の塗膜は、メチルエチルケトンを含浸させた布で塗膜表面を10回ラビングしても塗膜の剥離は見られず、十分に硬化した優れた塗

膜であった。

上記に示した如く、該合フッ素グアミン化合物は、ウレタン樹脂を十分に硬化させ、樹脂硬化速度、硬化樹脂強度等に非常に優れた架橋剤として提供することができ、更に該化合物のアミノ基はイソシアナート基との反応性に著しく富んでいたものであった。

実施例 2 7

2,4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオルヘキシル)-s-トリアジンによるエポキシ樹脂の硬化試験：

エポキシ樹脂エピコート® 828(シェル社製品)100gをメチルイソブチルケトン200gに溶解させ、これに実施例7の方法で得られた2,4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオルヘキシル)-s-トリアジン47gを添加し、溶解させて樹脂溶液を調整した。この樹脂溶液を亜鉛メッキ鋼板に塗布後、105°Cで30分間、更に150°Cにて2時間加熱した。この加熱処理した塗装鋼板の塗膜は、メチルエチルケトンを含浸させ

6 7

た布で塗膜表面を10回ラビングしても塗膜の剥離は見られず、十分に硬化した優れた塗膜であった。

上記に示した如く、該合フッ素グアミン化合物は、エポキシ樹脂を十分に硬化させ、樹脂硬化速度、硬化樹脂強度等に非常に優れた架橋剤として提供することができ、更に該化合物のアミノ基はエポキシ基との反応性に著しく富んでいるものであった。

実施例 2 8

2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-ペンタデカフルオルノニル)-s-トリアジンの製造：

実施例8における10時間反応の代わりに、40時間反応する以外は、実施例8と同様の手順で反応及び処理を行い、2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-ペンタデカフルオルノニル)-s-トリアジン49.3g(収率97.2%)を得た。尚、この反応混合物(処理前)をガスクロマトグラフィーで分析した結果、原料及び所期目的化合物以外の化合物は0.16重量%(対仕込合フッ素ニトリル)であった。

6 8

上記に示した如く、本発明に係る特定の合フッ素ニトリルとジシアソジアミドとを反応せしめる製造法によると、所期目的化合物である新規合フッ素グアミン化合物が極めて高収率で得られ、更に、かかる製造法は、副生物が殆んどなく極めて高純度で所期目的化合物が得られること、原料ロスが著しく少ないこと、製造が簡易であること、副生物が極めて少なく高収率の為精製分離等の工程が簡便であること等著しく優れているものであった。

比較例 1

実施例25における2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル)-s-トリアジンのN-メチロール化物の代わりに、2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチルオキシ)-s-トリアジンのN-メチロール化物(該トリアジン1モルに対しホルムアルデヒド3.5モル結合)を用いる以外は、実施例25と同様の手順で亜鉛メッキ鋼板に塗布後、加熱硬化させた。この塗装鋼板を用い、ウェザ-

0-メーターにて600時間の曝露試験を行った。該試験鋼板の塗膜を剥離し元素分析を行った結果、F含有量31.4%（試験前測定値 F含有量46.1%）であり、該化合物は、含フッ素置換基が著しく脱離し、所期の機能を長期にわたり維持することが困難なものであった。

比較例2

2.4-ジアミノ-6-(ペルフルオルオクチル)-s-トリアジンによるウレタン樹脂の硬化試験：

実施例26における実施例9の方法で得られた2.4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル)-s-トリアジン45.7gの代わりに、2.4-ジアミノ-6-(ペルフルオルオクチル)-s-トリアジン52.9gにする以外は、実施例26と同様の手順で樹脂調整及び塗膜硬化試験を行った。この加熱処理した塗装鋼板の塗膜は、メチルエチルケトンを含浸させた布で塗膜表面を2回ラビングすると塗膜が剥離し、殆んど硬化していないものであった。

71

ていなものであった。

上記に示した如く、公知化合物のペルフルオルアルキル基置換グアミン化合物を架橋剤として用いた場合、エポキシ樹脂は殆んど硬化せず、該樹脂硬化速度、硬化樹脂強度等が著しく不足し架橋剤として提供するには極めて不満足であり、また該化合物のアミノ基は本発明に係わる化合物のアミノ基に比してエポキシ基との反応性が著しく乏しいものであった。

比較例4

2.4-ジアミノ-6-n-ノニル-s-トリアジンの製造：

実施例8における2H,2H,3H,3H-ベンタデカフルオルデカンニトリル42.3g(0.1モル)の代わりに、n-デカンニトリル15.3g(0.1モル)を用いる以外は、実施例8と同様の手順で反応を行った。この反応混合物からエチルセロソルブを減圧下で除去した後、固体分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これをアセトンで再結晶を行い、2.4-ジアミノ-6-n-ノニル-s-トリアジン 6.4g (

上記に示した如く、公知化合物のペルフルオルアルキル基置換グアミン化合物を架橋剤として用いた場合、ウレタン樹脂は殆んど硬化せず、架橋剤として提供するには極めて不満足であり、また該化合物のアミノ基は本発明に係わる化合物のアミノ基に比してイソシアナート基との反応性が著しく乏しいものであった。

比較例3

2.4-ジアミノ-6-(ペルフルオルヘキシル)-s-トリアジンによるエポキシ樹脂の硬化試験：

実施例27における実施例7の方法で得られた2.4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオルヘキシル)-s-トリアジン47gの代わりに、2.4-ジアミノ-6-(ペルフルオルヘキシル)-s-トリアジン57gにする以外は、実施例27と同様の手順で樹脂調整及び塗膜硬化試験を行った。この加熱処理した塗装鋼板の塗膜は、メチルエチルケトンを含浸させた布で塗膜表面を2回ラビングすると塗膜が剥離し、殆んど硬化し

72

収率27.0%を得た。

上記に示した如く、脂肪族ニトリルとジアンジアミドとを反応せしめる方法は、所期目的化合物の収率が極めて低く、工業的、経済的に著しく制限を受けるものであり、本発明における特定の含フッ素ニトリルを用いジアンジアミドと反応せしめて極めて高収率で含フッ素グアミン化合物を製造する方法が、副生物が殆どなく極めて高純度で所期目的化合物が得られること、原料ロスが著しく少ないと、精製分離工程等製造が簡便であること等製造上非常に重要な課題に極めて優れているのに比し、脂肪族ニトリルを用いる方法は、これらの点で著しく劣っているものであった。

比較例5

2.4-ジアミノ-6-(6,6,7,7,8,8,9,9,9-ノナフルオルノニル)-s-トリアジンの製造：

実施例8における2H,2H,3H,3H-ベンタデカフルオルデカンニトリル42.3g(0.1モル)の代わりに、7,7,8,8,9,9,10,10-ノナフルオルデカン

73

—599—

74

ニトリル31.5 g (0.1モル) を用いる以外は実施例8と同様の手順で反応を行った。この反応混合物からエチルセロソルブを減圧下で除去した後、固体分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これを酢酸エチルで再結晶を行い、2,4-ジアミノ-6-(6,6,7,7,8,8,9,9,9-ノナフルオルノニル)-s-トリアジン11.3 g (収率28.3%) (元素分析、赤外線吸収スペクトル分析にて同定)を得た。

上記に示した如く、本発明において特定する以外の複合フッ素ニトリルとジシアンジアミドとを反応せしめる方法は、所期目的化合物の収率が極めて低く、精製分離等の工程が煩雑であること、原料ロスが著しく多いこと等製造上の重大な欠陥を有し、本発明における特定の含フッ素ニトリルを用いた場合に比し、著しく劣っているものであった。

特許出願人 三井東圧化学株式会社